

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

①1 N° de publication :  
(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

**2 748 932**

②1 N° d'enregistrement national : **96 06430**

⑤1 Int Cl<sup>6</sup> : A 61 K 7/13

①2

**DEMANDE DE BREVET D'INVENTION**

**A1**

②2 Date de dépôt : 23.05.96.

③0 Priorité :

④3 Date de la mise à disposition du public de la  
demande : 28.11.97 Bulletin 97/48.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de  
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du  
présent fascicule.*

⑥0 Références à d'autres documents nationaux  
apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : L'OREAL SOCIETE ANONYME —  
FR.

⑦2 Inventeur(s) : MAUBRU MIREILLE.

⑦3 Titulaire(s) : .

⑦4 Mandataire : L'OREAL.

⑤4 COMPOSITION DE TEINTURE DIRECTE CAPILLAIRE COMPRENANT UN POLYMERE RETICULE A MOTIFS  
ACRYLIQUES ET ACRYLATES D'ALKYLES EN C<sub>10</sub>-C<sub>30</sub>.

⑤7 L'invention concerne une composition de teinture ca-  
pillaire comprenant au moins un colorant direct, caractéri-  
sée par le fait qu'elle contient en outre un polymère réticulé  
à motifs acryliques et à motifs acrylates d'alkyles en C<sub>10</sub>-C

<sup>30</sup> L'invention concerne aussi l'utilisation d'un polymère réti-  
culé à motifs acryliques et à motifs acrylates d'alkyles en  
C<sub>10</sub>-C<sub>30</sub> dans ou pour la fabrication d'une composition de  
teinture capillaire comprenant au moins un colorant direct,  
pour améliorer le pouvoir tinctorial de ladite composition,  
en particulier après des stockages en dessous de 10°C en-  
viron, et notamment aux environs de 4°C.

L'invention a également pour objet un procédé de  
conservation du pouvoir tinctorial, en particulier après des  
stockages à une température inférieure à environ 10°C,  
d'une composition de teinture contenant au moins un colo-  
rant direct, caractérisé par le fait qu'on ajoute à la composi-  
tion, une quantité efficace dudit polymère réticulé.

**FR 2 748 932 - A1**



L'invention concerne une composition de teinture pour cheveux comprenant au moins un colorant direct et au moins un polymère réticulé à motifs acryliques et à motifs acrylates d'alkyles en C<sub>10</sub>-C<sub>30</sub>.

5

Il est connu de teindre les fibres capillaires avec des compositions de teinture directe suivant un procédé dit de «coloration directe» qui consiste à appliquer sur les fibres, des molécules colorantes ayant une affinité pour lesdites fibres, à les laisser pauser puis à rincer les fibres. Les colorations qui en résultent sont des colorations temporaires ou semi-permanentes suivant la nature des interactions entre les colorants directs et la fibre capillaire, et leur désorption de la surface et/ou du coeur de la fibre.

Pour faciliter l'application de telles compositions de teinture sur les cheveux, éviter notamment qu'elles ne coulent sur le front et le visage ou en dehors du point d'application initialement choisi, pendant l'application ou au cours du temps de pause nécessaire à la coloration, on augmente classiquement la viscosité des compositions au moyen d'acide polyacrylique réticulé (agent épaississant).

Cependant les compositions de teinture à base de colorants directs et d'acide polyacrylique réticulé ne s'avèrent plus suffisamment satisfaisantes au niveau de leurs propriétés tinctoriales après qu'elles ont été stockées un certain temps à une température plus basse que la température ambiante, par exemple en dessous de 10°C, et notamment aux environs de 4°C.

On observe ainsi que les compositions stockées dans de telles conditions engendrent une montée plus faible du colorant direct sur les cheveux et présentent donc un pouvoir tinctorial insuffisant.

La présente invention vise à résoudre le problème ci-dessus, c'est-à-dire à proposer un moyen permettant de préserver le pouvoir tinctorial de compositions de teinture renfermant un colorant direct, susceptibles d'être stockées à basses températures, en particulier à des températures inférieures à 10°C.

Or, après de-nombreuses recherches menées sur la question, la demanderesse vient maintenant de découvrir, qu'il est possible de préserver le pouvoir tinctorial

des compositions de coloration directe, si l'on ajoute à ces compositions, une quantité efficace d'un polymère réticulé à motifs acryliques et à motifs acrylates d'alkyles en C<sub>10</sub>-C<sub>30</sub>.

- 5 Même après des conservations plus ou moins prolongées à des températures inférieures à 10°C, et notamment voisines de 4°C, on obtient des compositions présentant un bon pouvoir tinctorial, et dont la montée sur les cheveux est très satisfaisante.

- 10 Cette découverte est à la base de la présente invention.

- La présente invention a ainsi pour objet une composition cosmétique de teinture capillaire, du type comprenant, dans un support cosmétiquement acceptable approprié pour la teinture, au moins un colorant direct, et qui est caractérisée par  
15 le fait qu'elle comprend en outre au moins un polymère réticulé à motifs acryliques et à motifs acrylates d'alkyles en C<sub>10</sub>-C<sub>30</sub>.

- La présente invention a également pour objet l'utilisation d'un polymère réticulé à motifs acryliques et à motifs acrylates d'alkyles en C<sub>10</sub>-C<sub>30</sub> dans ou pour la  
20 fabrication d'une composition de teinture directe pour cheveux comprenant au moins un colorant direct, pour améliorer la conservation du pouvoir tinctorial de ladite composition, en particulier après des stockages en dessous de 10°C environ, et notamment aux environs de 4°C.

- 25 L'invention concerne aussi un procédé pour améliorer la conservation du pouvoir tinctorial, en particulier après des stockages en dessous de 10°C environ, et notamment aux environs de 4°C, d'une composition de teinture pour cheveux comprenant au moins un colorant direct, qui consiste à introduire dans ladite composition une quantité efficace d'au moins un polymère réticulé à motifs  
30 acryliques et à motifs acrylates d'alkyles en C<sub>10</sub>-C<sub>30</sub>.

Elle concerne enfin un procédé de teinture capillaire mettant en oeuvre les compositions à propriétés améliorées conformes à l'invention.

- 5 Mais d'autres caractéristiques, aspects, objets et avantages de l'invention apparaîtront encore plus clairement à la lecture de la description et des exemples qui suivent.

Selon l'invention, on entend désigner par motifs acryliques des motifs de structure



dans laquelle  $\text{R}_1$  désigne H ou  $\text{CH}_3$  ou  $\text{C}_2\text{H}_5$ , c'est-à-dire des motifs acide acrylique, acide méthacrylique ou acide éthacrylique.

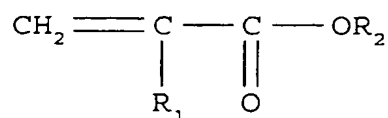
On entend également désigner par motifs acrylates d'alkyles des motifs de structure :



dans laquelle  $\text{R}_1$  désigne H ou  $\text{CH}_3$  ou  $\text{C}_2\text{H}_5$ , c'est-à-dire des motifs acrylates, méthacrylates ou éthacrylates,  $\text{R}_2$  désignant un radical alkyle en  $\text{C}_{10}\text{-C}_{30}$ , de préférence en  $\text{C}_{12}\text{-C}_{22}$ .

- 20 Le ou les polymère(s) réticulé(s) à motifs acryliques et à motifs acrylates d'alkyles en  $\text{C}_{10}\text{-C}_{30}$ , utilisables dans le cadre de la présente invention, peuvent désigner plus particulièrement un terpolymère d'un mélange de monomères comprenant essentiellement :

- (a) un acide acrylique, méthacrylique ou éthacrylique, mais de préférence  
25 acrylique ou méthacrylique,  
(b) un acrylate de formule :



dans laquelle R<sub>1</sub> désigne H ou CH<sub>3</sub> ou C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, mais de préférence H ou CH<sub>3</sub>, et R<sub>2</sub> désigne un radical alkyle ayant de 10 à 30 atomes de carbone et de préférence de 12 à 22 atomes de carbone, et,

- 5 (c) un monomère polymérisable réticulant, contenant un groupe  $\text{CH}_2=\text{C}<$  avec au moins un autre groupement polymérisable dont les liaisons insaturées sont non conjuguées l'une par rapport à l'autre.

Des acrylates conformes à l'invention comprennent par exemple, l'acrylate de  
10 lauryle, l'acrylate de stéaryle, l'acrylate de décyle, l'acrylate d'isodécyle, l'acrylate de dodécyle, et les méthacrylates correspondants, le méthacrylate de lauryle, le méthacrylate de stéaryle, le méthacrylate de décyle, le méthacrylate d'isodécyle, et le méthacrylate de dodécyle.

Des monomères polymérisables réticulants du type (c) sont par exemple, et de  
15 préférence, des polyallyléthers tels que notamment le polyallylsucrose et le polyallylpentaérythritol.

Les polymères réticulés de ce type sont bien connus; ils sont préparés et décrits dans les brevets US-3 915 921 et 4 509 949.

20 Selon l'invention, on peut plus particulièrement utiliser (i) ceux qui sont constitués de 95 à 60% en poids de motifs acryliques, de 4 à 40% en poids de motifs acrylates et de 0,1 à 6% en poids de monomère réticulant de type (c), ou (ii) ceux qui sont constitués de 98 à 96% en poids de motifs acryliques, de 1 à 4% en poids de motifs acrylates et de 0,1 à 0,6% en poids de monomère réticulant de  
25 type (c).

Parmi lesdits polymères réticulés ci-dessus, on préfère tout particulièrement selon la présente invention, les produits vendus par la société GOODRICH sous les dénominations commerciales PEMULEN TR1, PEMULEN TR2, CARBOPOL  
30 1342, et encore plus préférentiellement le PEMULEN TR1.

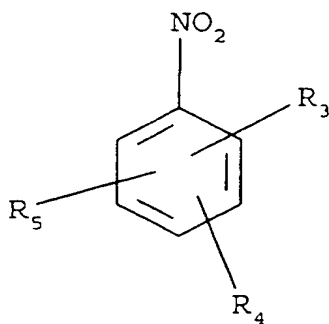
Les polymères réticulés à motifs acryliques et à motifs acrylates d'alkyles en C<sub>10</sub>-C<sub>30</sub> décrits ci-dessus, sont utilisés dans la composition tinctoriale selon l'invention dans des proportions pouvant aller d'environ 0,05 à environ 5%, et de  
5 préférence d'environ 0,1 à environ 3% en poids par rapport au poids total de la composition.

Les colorants directs utilisables dans la composition tinctoriale selon la présente  
10 invention sont les colorants directs au sens défini ci-avant, c'est-à-dire utilisables suivant un procédé classique de coloration directe.

Parmi ceux classiquement utilisés, on peut citer des colorants nitrés benzéniques, tels que les nitrophénylènediamines, les nitrodiphénylamines, les nitroanilines, les éthers de phénol nitrés ou les nitrophénols, des nitropyridines, des colorants  
15 anthraquinoniques, mono- ou di-azoïques, triarylméthaniques, aziniques, acridiniques et xanthéniques ou encore des colorants métallifères.

Les colorants directs plus particulièrement préférés selon l'invention sont choisis parmi les suivants :

20 i) les colorants nitrés benzéniques de formule (I) suivante :



(I)

dans laquelle :

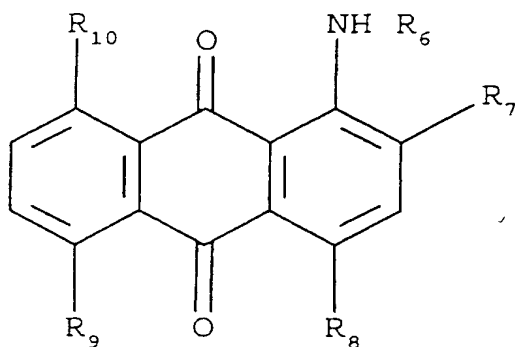
25 - **R<sub>3</sub>** désigne un radical NH<sub>2</sub>, amino monosubstitué par un radical alkyle,

monohydroxyalkyle, polyhydroxyalkyle, aminoalkyle, ou amino disubstitué par des radicaux, identiques ou différents, alkyle, mono- ou poly-hydroxy-alkyle, ou aminoalkyle,

- 5 - **R<sub>4</sub>** désigne hydrogène, hydroxy, alcoxy, mono- ou poly-hydroxyalkyloxy, ou les mêmes significations désignées ci-dessus pour **R<sub>3</sub>**, à l'exception du radical amino disubstitué,
- **R<sub>5</sub>** désigne hydrogène, alkyle, nitro, ou halogène,

10

ii) les colorants anthraquinoniques de formule (II) suivante :

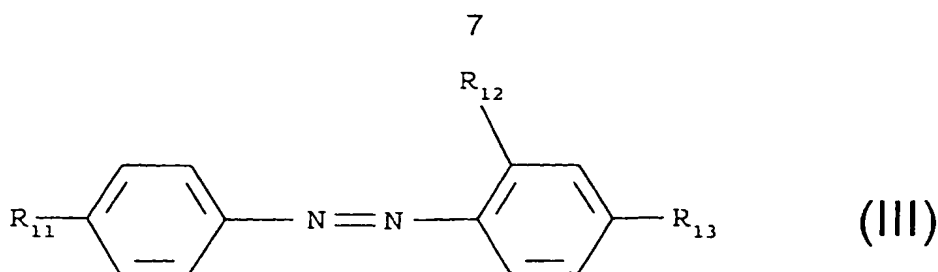


(II)

15 dans laquelle,

- **R<sub>6</sub>** désigne hydrogène, un radical monohydroxyalkyle ou polyhydroxy-alkyle,
- **R<sub>7</sub>** désigne hydrogène, un radical alkyle ou alcoxy,
- **R<sub>8</sub>** désigne hydrogène, un radical hydroxy, amino ou monohydroxyalkyl-
- 20 amino ou polyhydroxyalkylamino,
- **R<sub>9</sub>** et **R<sub>10</sub>**, identiques ou différents sont hydrogène, hydroxy ou amino,

iii) les colorants azoïques de formule (III) suivante :



dans laquelle :

- 5        - **R<sub>11</sub>** désigne un radical nitro, amino, amino mono- ou di-substitué par des alkyles,
- **R<sub>12</sub>** désigne hydrogène ou un radical alkyle,
- **R<sub>13</sub>** désigne un radical amino, amino mono- ou di-substitué par des monohydroxyalkyles,

10

étant entendu que les radicaux alkyles et alcoxy cités ci-avant dans les formules (I), (II) et (III) sont en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> et qu'ils peuvent être linéaires ou ramifiés, et les sels cosmétiquement acceptables de tous ces composés.

- 15    Par C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, on entend notamment les radicaux méthyle, éthyle, n-propyle, isopropyle, n-butyle, sec-butyle, et tert-butyle.

Par sels cosmétiquement acceptables, on désigne plus particulièrement les chlorhydrates, bromhydrates, et les sulfates.

- 20    Plus avantageusement encore, selon la présente invention, on préfère mettre en oeuvre les colorants directs suivants :

- 1-amino-2-nitro-4-N-(β-hydroxyéthyl)-amino-5-méthyl-benzène,
- 1,4,5,8-tétraaminoanthraquinone,
- 1,4-bis-N,N'-[(β,γ-dihydroxypropyl)-amino]-anthraquinone,
- 25   - 1,4,4-N-tris-(β-hydroxyéthyl)-1,4-diamino-2-nitro-benzène,
- 1-N-(β-hydroxyéthyl)-amino-2-nitro-4-amino-benzène,
- 1-hydroxy-3-nitro-4-amino-benzène,
- 1-hydroxy-3-nitro-4-N-(β-hydroxyéthyl)-amino-benzène,
- 1-β-hydroxyéthoxy-3-méthylamino-4-nitro-benzène,



- 1-méthylamino-2-nitro-5- $\beta,\gamma$ -dihydroxypropyloxy-benzène,
  - 1-N-( $\beta$ -aminoéthyl)-amino-2-nitro-4- $\beta$ -hydroxyéthoxy-benzène,
  - 4-[N-éthyl-N-( $\beta$ -hydroxyéthyl)-amino]-1-N-( $\beta$ -hydroxyéthyl)-amino-2-nitro-  
5 benzène,
  - 1-(4'-amino-diphénylazo)-2-méthyl-4-N-bis-( $\beta$ -hydroxyéthyl)-amino-benzène,
  - 1-méthoxy-3-N-( $\beta$ -aminoéthyl)-amino-4-nitro-benzène,
  - 1-amino-2-nitro-4-N-( $\beta$ -hydroxyéthyl)-amino-benzène,
  - 1-amino-2-nitro-4-N-bis-( $\beta$ -hydroxyéthyl)-amino-benzène,
  - 10 - 1,4-N-bis-( $\beta$ -hydroxyéthyl)-amino-2-nitro-benzène,
  - 1-amino-2-N-( $\beta$ -hydroxyéthyl)-amino-5-nitro-benzène,
  - 1,4-diamino-anthraquinone,
- et leurs sels cosmétiquement acceptables.
- 15 Ces colorants directs, sous forme de base ou salifiée, sont généralement présents dans la composition tinctoriale selon l'invention dans des proportions pouvant aller d'environ 0,001 à environ 10%, et de préférence d'environ 0,05 à environ 5% en poids par rapport au poids total de la composition.
- 20
- Le milieu cosmétiquement acceptable pour la teinture est un milieu aqueux pouvant contenir un ou plusieurs solvants organiques choisis par exemple parmi l'alcool éthylique, l'alcool isopropylique, l'alcool benzylique et l'alcool phényléthylique, ou des glycols ou éthers de glycol, tels que par exemple, le
- 25 propylèneglycol ou ses éthers tels que, par exemple, le monométhyléther de propylèneglycol, le butylèneglycol, le dipropylèneglycol, les éthers monométhylique, monoéthylique et monobutylique de l'éthylèneglycol, ainsi que les alkyléthers de diéthylèneglycol, comme par exemple, le monoéthyléther ou le monobutyléther du diéthylèneglycol, dans des proportions comprises entre
- 30 environ 0,5 et 20% et, de préférence, entre environ 2 et 10% en poids par rapport au poids total de la composition.
- On peut également ajouter à la composition selon l'invention des amides gras tels que les mono- et di-éthanolamides des acides dérivés du coprah, de l'acide

laurique ou de l'acide oléique, à des concentrations comprises entre environ 0,05 et 10% en poids.

On peut encore ajouter à la composition selon l'invention des agents tensio-actifs bien connus de l'état de la technique et de type anionique, cationique, non-ionique, amphotère, zwitterionique ou leurs mélanges, de préférence en une proportion comprise entre environ 0,1 et 50% en poids et avantageusement entre environ 1 et 20% en poids par rapport au poids total de la composition.

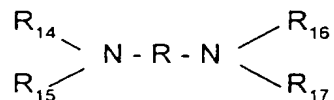
Ladite composition tinctoriale peut en outre contenir divers adjuvants usuels tels que des agents anti-oxydants, des parfums, des agents séquestrants, des agents dispersants, des agents de conditionnement du cheveu, des agents conservateurs, des agents opacifiants, ainsi que tout autre adjuvant utilisé habituellement en teinture des cheveux.

Bien entendu, l'homme de l'art veillera à choisir le ou les éventuels composés complémentaires mentionnés ci-avant, de manière telle que les propriétés avantageuses attachées intrinsèquement à la composition tinctoriale selon l'invention ne soient pas, ou substantiellement pas, altérées par la ou les adjonctions envisagées.

20

La composition tinctoriale selon l'invention peut être formulée à pH acide, neutre ou alcalin, le pH pouvant varier par exemple de 3 à 12 et de préférence de 7 à 11 et plus préférentiellement encore de 8,5 à 10, et pouvant être ajusté au moyen d'agents d'alcalinisation ou d'agents d'acidification antérieurement bien connus.

Comme agents alcalinisants, on peut citer l'ammoniaque, les carbonates alcalins, les alcanolamines, par exemple les mono- di- et tri- éthanolamines et leurs dérivés, les hydroxydes de sodium ou de potassium, et les composés de formule :



dans laquelle, R est un reste propylène éventuellement substitué par un groupement hydroxyle ou un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ; R<sub>14</sub>, R<sub>15</sub>, R<sub>16</sub> et R<sub>17</sub>, simultanément ou indépendamment l'un de l'autre, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ou hydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>.

Les agents acidifiants sont classiquement des acides minéraux ou organiques comme par exemple les acides chlorhydrique, tartrique, citrique et phosphorique.

- 5 La composition appliquée sur les cheveux peut se présenter sous des formes diverses, telles que sous forme de liquide, de crème, de gel ou sous toute autre forme appropriée pour réaliser une teinture des cheveux. En particulier, elle peut être conditionnée sous pression en flacon aérosol en présence d'un agent propulseur et former une mousse.

10

Un autre objet de la présente invention porte sur un procédé de teinture des cheveux, par coloration directe, consistant à appliquer sur les cheveux secs ou humides, une composition tinctoriale telle que définie ci-avant, puis à laisser agir ladite composition de préférence pendant 3 à 60 minutes environ, à rincer les

15 cheveux, puis à les laver éventuellement, à les rincer ensuite à nouveau, puis à les sécher.

On peut aussi laisser agir la composition, puis la sécher.

Des exemples concrets illustrant l'invention vont maintenant être donnés.

20

#### EXEMPLE 1 :

On a préparé la composition de teinture suivante :

Colorant direct (1)* .....	0,1 g
Alcool décylque oxyéthyléné par 5,3 moles d'oxyde d'éthylène..	2,0 g
Acide laurique .....	1,0 g
Monobutyléther du diéthylèneglycol.....	5,0 g
PEMULEN TR1 de Goodrich (copolymère réticulé acide acrylique/acrylates d'alkyles en C <sub>10</sub> -C <sub>30</sub> ).....	0,51g
2-amino-2-méthyl-1-propanol.....q.s.....pH...	9,5
Eau déminéralisée.....q.s.p.....	100 g

\*colorant direct (1) : 1-amino-2-nitro-4-N-(β-hydroxyéthyl)amino-5-méthyl-benzène.

Après 24 heures, on a mesuré la viscosité de cette composition au viscosimètre Contrave à 25°C. La viscosité enregistrée était de 200 cp.

- 5 On a ensuite appliqué cette composition sur des mèches de cheveux gris naturels à 90% de blancs, et on a laissé pauser la composition pendant 30 minutes. Puis on a rincé les mèches à l'eau courante et on les a séchées.

Les mèches ont été teintées dans une nuance, qui chiffrée en valeur MUNSSELL (Norme ASTM D 1535-68, laquelle définit la couleur : H, désignant la nuance ou  
10 Hue, V, désignant l'intensité ou Value, et C, désignant la pureté ou Chromaticité), sur un colorimètre MINOLTA CM 2002, était la suivante :

en H,V,C : **7,5 R 4,7 / 2,9.**

Les mèches témoin (non teintées) présentaient une nuance H,V,C : **3,8Y 5,7 / 1,6.**

- 15 On a également stocké la composition préparée ci-dessus pendant 1 mois à la température de 4°C.

Puis on a appliqué la composition ainsi conservée sur des mèches de cheveux de même qualité et suivant le même protocole que ci-dessus.

- La nuance des mèches teintées au moyen de cette composition conservée à 4°C  
20 était la suivante :

en H,V,C : **7,9 R 4,7 / 2,8.**

- Puis on a quantifié la modification de couleur entre les mèches teintées au moyen de la composition initiale et celles teintées au moyen de la composition conservée durant 1 mois, à la température de 4°C, en utilisant l'équation de NICKERSON  
25 qui définit les indices de variation de couleur :

$I = (C/5) \times 2\Delta H + 6\Delta V + 3\Delta C$  (cette équation étant décrite dans la publication : «Journal of the Optical Society of America», 1944-sept-Vol34-n°9-p550-570).

- Ainsi, la modification de coloration  $I_b$  (indice de variation de couleur entre des mèches teintées au moyen de la composition conservée 1 mois à la température  
30 de 4°C et celle des mèches teintées au moyen de la composition initiale) rapportée à la coloration initiale  $I_a$  (indice de variation de couleur des mèches teintées au moyen de la composition initiale et celle des mèches témoin), chiffrée en %, a été de 3,7%.

EXEMPLE 2 COMPARATIF :

On a préparé une composition de teinture semblable à celle de l'exemple 1,  
 5 de viscosité égale à celle de l'exemple 1, à base de polymère de l'art antérieur,  
 en remplaçant simplement les 0,51 g de PEMULEN TR1 par 0,57 g de  
 CARBOPOL 980 de la société Goodrich (acide polyacrylique réticulé de l'art  
 antérieur-PM 4 000 000).

Des mèches de cheveux naturels à 90% de blancs ont été teintées au moyen de la  
 10 composition initiale (i.e. avant conservation) et suivant un protocole identique à  
 celui de l'exemple 1 en une nuance exprimée en H,V,C égale à : **8,1 R 4,9 / 2,9**.

Des mèches de cheveux naturels à 90% de blancs ont été teintées au moyen de la  
 même composition mais conservée 1 mois à 4°C. La nuance obtenue a été :

H,V,C : **8,7 R 4,8 / 2,8**.

15 Le rapport  $I_b / I_a$  appliqué à cet exemple, et chiffré en %, a été de 8,5%.

Conclusion :

Après conservation pendant 1 mois à 4°C, la composition de teinture de  
 l'exemple 1 comprenant un polymère réticulé conforme à la présente invention,  
 20 présente un pouvoir tinctorial très supérieur à celui de la composition de teinture  
 de l'exemple 2 comprenant un polymère réticulé de l'art antérieur, puisque la  
 dégradation qui est exprimée par le rapport  $I_b / I_a$ , chiffré en %, n'est que de  
 3,7% dans le cas de l'exemple 1, alors qu'elle est de 8,5% dans le cas de  
 l'exemple 2.

25

EXEMPLE 3 :

On a préparé la composition de teinture suivante :

Colorant direct (2)* .....	0,1 g
Alcool décylque oxyéthyléné par 5,3 moles d'oxyde d'éthylène..	2,0 g
Acide laurique .....	1,0 g

Monobutyléther du diéthylèneglycol.....	5,0 g
PEMULEN TR1 de Goodrich (copolymère réticulé acide acrylique/acrylates d'alkyles en C <sub>10</sub> -C <sub>30</sub> ).....	0,54g
2-amino-2-méthyl-1-propanol.....q.s.....pH...	9,5
Eau déminéralisée.....q.s.p.....	100 g

\*colorant direct (2) : 1,4,5,8-tétraaminoanthraquinone (à 30% dispersée sur lignosulfate).

5

Après 24 heures, on a mesuré la viscosité de cette composition au viscosimètre Contrave à 25°C. La viscosité enregistrée était de 220 cp.

On a ensuite appliqué cette composition sur des mèches de cheveux gris permanentés à 90% de blancs, et on a laissé pauser la composition pendant 30 minutes. Puis on a rincé les mèches à l'eau courante et on les a séchées.

Les mèches ont été teintées dans une nuance, qui chiffrée en valeur MUNSSELL, était la suivante, en H,V,C : **4,1 B 4,2 / 2,4**.

Les mèches témoin (non teintées) présentaient une nuance H,V,C : **4,4 Y 5,9 / 1,6**.

15

On a ensuite conservé ladite composition ci-dessus pendant 1 mois à la température de 4°C.

Puis on a appliqué la composition ainsi conservée sur des mèches de cheveux de même qualité et suivant le même protocole que ci-dessus.

20 La nuance des mèches teintées au moyen de cette composition conservée à 4°C était la suivante, en H,V,C : **2,1 B 4,4 / 2,2**.

Le rapport  $I_b$  (indice de variation de couleur entre des mèches teintées au moyen de la composition conservée 1 mois à la température de 4°C et celle des mèches teintées au moyen de la composition initiale) à  $I_a$  (indice de variation de couleur entre des mèches teintées au moyen de la composition initiale et celle des mèches témoin), chiffré en %, a été de 9,8%.

25

#### EXEMPLE 4 COMPARATIF :

On a préparé une composition de teinture semblable à celle de l'exemple 3, de viscosité égale à celle de l'exemple 3, à base de polymère de l'art antérieur, en remplaçant simplement les 0,54 g de PEMULEN TR1 par 0,67 g de  
 5 CARBOPOL 2984 de la société Goodrich (acide polyacrylique réticulé de l'art antérieur-PM 3 000 000).

Des mèches de cheveux permanentés à 90% de blancs ont été teintées au moyen de la composition initiale (i.e. avant conservation) et suivant un protocole identique à celui de l'exemple 3 en une nuance exprimée en H,V,C égale à : **5,4**  
 10 **B 4,1 / 3,1.**

Des mèches de cheveux permanentés à 90% de blancs ont été teintées au moyen de la même composition mais conservée 1 mois à 4°C. La nuance obtenue a été égale en H,V,C, à : **1,6 B 4,3 / 1,9.**

Le rapport  $I_b / I_a$  appliqué à cet exemple, et chiffré en %, a été de 22,9%.  
 15

#### Conclusion :

Après conservation pendant 1 mois à 4°C, la composition de teinture de l'exemple 3 comprenant un polymère réticulé conforme à \*la présente invention, présente un pouvoir tinctorial très supérieur à celui de la composition de teinture  
 20 de l'exemple 4 comprenant un polymère réticulé de l'art antérieur, puisque la dégradation qui est exprimée par le rapport  $I_b / I_a$ , chiffré en %, n'est que de 9,8% dans le cas de l'exemple 3, alors qu'elle est de 22,9% dans le cas de l'exemple 4.

25

#### EXEMPLE 5 :

On a préparé la composition de teinture suivante :

Colorant direct (3)* .....	0,15 g
Alcool décylque oxyéthyléné par 5,3 moles d'oxyde d'éthylène..	2,0 g
Acide laurique .....	1,0 g
Monobutyléther du diéthylèneglycol.....	5,0 g

PEMULEN TR1 de Goodrich (copolymère réticulé acide  
 acrylique/acrylates d'alkyles en C<sub>10</sub>-C<sub>30</sub>)..... 0,52g  
 2-amino-2-méthyl-1-propanol.....q.s.....pH... 9,5  
 Eau déminéralisée.....q.s.p..... 100 g

\*colorant direct (3) : 1,4-bis-N,N'-[( $\beta,\gamma$ -dihydroxypropyl)-amino]-anthraquinone.

Après 24 heures, on a mesuré la viscosité de cette composition au viscosimètre

5 Contre à 25°C. La viscosité enregistrée était de 210 cp.

On a ensuite appliqué cette composition sur des mèches de cheveux gris  
 naturels à 90% de blancs, et on a laissé pauser la composition pendant 30  
 minutes. Puis on a rincé les mèches à l'eau courante et on les a séchées.

Les mèches ont été teintées dans une nuance, qui chiffrée en valeur MUNSSELL,  
 10 était la suivante, en H,V,C : **5,9 GY 5,1 / 1,0**.

Les mèches témoin (non teintées) présentaient une nuance H,V,C : **3,8Y 5,7 / 1,6**.

On a ensuite conservé ladite composition ci-dessus pendant 1 mois à la  
 température de 4°C.

15 Puis on a appliqué la composition ainsi conservée sur des mèches de cheveux  
 de même qualité et suivant le même protocole que ci-dessus.

La nuance des mèches teintées au moyen de cette composition conservée à 4°C  
 était la suivante, en H,V,C : **1,2 GY 5,1 / 1,1**.

Le rapport  $I_b$  (indice de variation de couleur entre des mèches teintées au moyen  
 20 de la composition conservée 1 mois à la température de 4°C et celle des mèches  
 teintées au moyen de la composition initiale) à  $I_a$  (indice de variation de couleur  
 entre des mèches teintées au moyen de la composition initiale et celle des mèches  
 témoin), chiffré en %, a été de 16,6%.

## 25 EXEMPLE 6 COMPARATIF :

On a préparé une composition de teinture semblable à celle de l'exemple 5,  
 de viscosité égale à celle de l'exemple 5, à base de polymère de l'art antérieur,  
 en remplaçant simplement les 0,52 g de PEMULEN TR1 par 0,65 g de



CARBOPOL 2984 de la société Goodrich (acide polyacrylique réticulé de l'art antérieur).

Des mèches de cheveux naturels à 90% de blancs ont été teintes au moyen de la composition initiale (i.e. avant conservation) et suivant un protocole identique à celui de l'exemple 5 en une nuance exprimée en H,V,C égale à : **6,6 GY 5,2 / 1,0**.

Des mèches de cheveux naturels à 90% de blancs ont été teintes au moyen de la même composition mais conservée 1 mois à 4°C. La nuance obtenue a été égale en H,V,C, à : **10,0 Y 5,4 / 1,2**.

Le rapport  $I_b / I_a$  appliqué à cet exemple, et chiffré en %, a été de 34,2%.

### Conclusion :

Après conservation pendant 1 mois à 4°C, la composition de teinture de l'exemple 5 comprenant un polymère réticulé conforme à la présente invention, présente un pouvoir tinctorial très supérieur à celui de la composition de teinture de l'exemple 6 comprenant un polymère réticulé de l'art antérieur, puisque la dégradation qui est exprimée par le rapport  $I_b / I_a$ , chiffré en %, n'est que de 16,6% dans le cas de l'exemple 5, alors qu'elle est de 34,2% dans le cas de l'exemple 6.

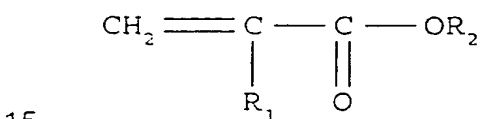
REVENDICATIONS

1- Composition de teinture capillaire, du type comprenant, dans un support  
5 cosmétiquement acceptable approprié pour la teinture, au moins un colorant direct, caractérisée par le fait qu'elle comprend en outre au moins un polymère réticulé à motifs acryliques et à motifs acrylates d'alkyles en C<sub>10</sub>-C<sub>30</sub>.

2- Composition de teinture selon la revendication 1, caractérisée par le fait que  
10 le polymère réticulé est un terpolymère d'un mélange de monomères comprenant essentiellement :

(a) un acide acrylique, méthacrylique ou éthacrylique, de préférence acrylique ou méthacrylique,

(b) un acrylate de formule :



dans laquelle R<sub>1</sub> désigne H ou CH<sub>3</sub> ou C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, de préférence H ou CH<sub>3</sub>, et R<sub>2</sub> désigne un radical alkyle ayant de 10 à 30 atomes de carbone, et,

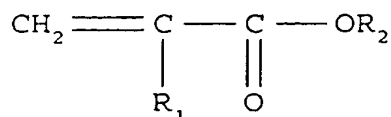
(c) un monomère polymérisable réticulant, contenant un groupe  $\text{CH}_2 = \text{C} <$  avec  
au moins un autre groupement polymérisable dont les liaisons insaturées sont  
20 non conjuguées l'une par rapport à l'autre.

3- Composition selon les revendications 1 ou 2, caractérisée par le fait que le radical alkyle du motif acrylate est en C<sub>12</sub>-C<sub>22</sub>.

25 4- Composition selon les revendications 1, 2, ou 3, caractérisée par le fait que l'agent réticulant est un polyallyléther.

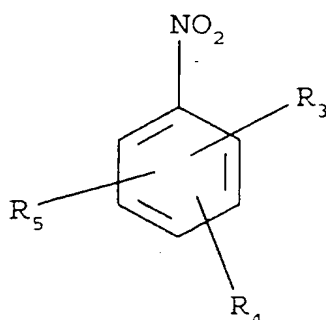
5- Composition selon les revendications 1 à 4, caractérisée par le fait que le polymère réticulé est un terpolymère d'un mélange de monomères comprenant  
30 essentiellement :

- (a) un acide acrylique,  
 (b) un acrylate de formule :



- 5 dans laquelle  $\text{R}_1$  désigne H ou  $\text{CH}_3$ , et  $\text{R}_2$  désigne un radical alkyle ayant de 12 à 22 atomes de carbone, et,  
 (c) un polyallyléther.

- 6- Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes,  
 10 caractérisée par le fait que le colorant direct est un colorant nitré benzénique de formule (I) suivante :

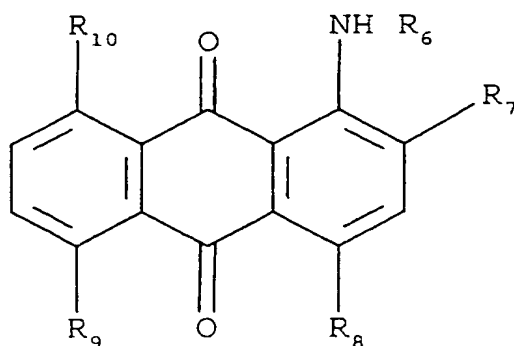


(I)

- 15 dans laquelle :
- $\text{R}_3$  désigne un radical  $\text{NH}_2$ , amino monosubstitué par un radical alkyle, monohydroxyalkyle, polyhydroxyalkyle, aminoalkyle, ou amino disubstitué par des radicaux, identiques ou différents, alkyle, mono- ou poly-hydroxy-alkyle, ou aminoalkyle,
  - 20 -  $\text{R}_4$  désigne hydrogène, hydroxy, alcoxy, mono- ou poly-hydroxyalkyloxy, ou les mêmes significations désignées ci-dessus pour  $\text{R}_3$ , à l'exception du radical amino disubstitué,
  - $\text{R}_5$  désigne hydrogène, alkyle, nitro, ou halogène,
- étant entendu que les radicaux alkyles et alcoxy cités ci-avant sont en  $\text{C}_1\text{-C}_4$  et  
 25 qu'ils peuvent être linéaires ou ramifiés,  
 et les sels cosmétiquement acceptables de ces composés.

7- Composition selon les revendications 1 à 5, caractérisée par le fait que le colorant direct est un colorant anthraquinonique de formule (II) suivante :

5



(II)

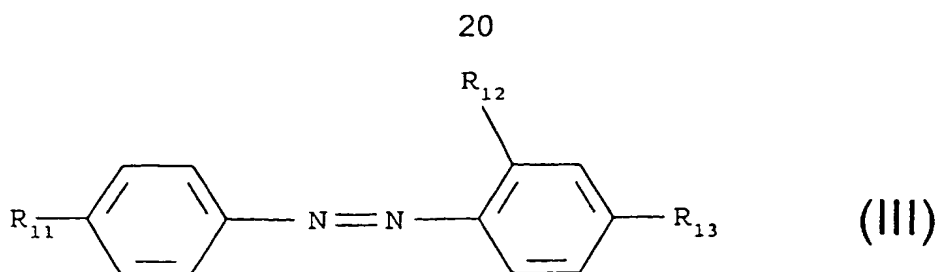
dans laquelle,

- **R<sub>6</sub>** désigne hydrogène, un radical monohydroxyalkyle ou polyhydroxy-alkyle,
  - **R<sub>7</sub>** désigne hydrogène, un radical alkyle ou alcoxy,
  - **R<sub>8</sub>** désigne hydrogène, un radical hydroxy, amino, monohydroxyalkyl-amino ou polyhydroxyalkylamino,
  - **R<sub>9</sub>** et **R<sub>10</sub>**, identiques ou différents sont hydrogène, hydroxy ou amino,
- étant entendu que les radicaux alkyles et alcoxy cités ci-avant sont en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> et qu'ils peuvent être linéaires ou ramifiés,
- et les sels cosmétiquement acceptables de ces composés.

8- Composition selon la revendication 7, caractérisée par le fait que le colorant direct anthraquinonique est la 1,4-bis-N,N'-[(β,γ-dihydroxypropyl)-amino]-anthraquinone.

9- Composition selon les revendications 1 à 5, caractérisée par le fait que le colorant direct est un colorant azoïque de formule (III) suivante :

25



dans laquelle :

- 5        - **R<sub>11</sub>** désigne un radical nitro, amino, amino mono- ou di-substitué par des alkyles,
- **R<sub>12</sub>** désigne hydrogène ou un radical alkyle,
- **R<sub>13</sub>** désigne un radical amino, amino mono- ou di-substitué par des monohydroxyalkyles,
- 10      étant entendu que les radicaux alkyles et alcoxy cités ci-avant sont en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> et qu'ils peuvent être linéaires ou ramifiés,
- et les sels cosmétiquement acceptables de ces composés.
  
- 10-      Composition selon les revendications 6 à 9, caractérisée par le fait que les
- 15      sels cosmétiquement acceptables sont des chlorhydrates, des bromhydrates et des sulfates.
  
- 11-      Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le polymère réticulé est présent dans des proportions
- 20      allant de 0,05 à 5% en poids, par rapport au poids total de la composition, et de préférence de 0,1 à 3%.
  
- 12-      Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le colorant direct est présent, sous forme de base ou
- 25      salifiée, dans des proportions allant de 0,001 à 10% en poids, par rapport au poids total de la composition, et de préférence de 0,5 à 5%.
  
- 13-      Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le support cosmétiquement acceptable approprié pour
- 30      la teinture est un support aqueux constitué par de l'eau et/ou des solvants

organiques choisis parmi les alcools, les glycols et les éthers de glycol, dans des proportions comprises entre 0,5 et 20% en poids par rapport au poids total de la composition.

5

14- Utilisation d'un polymère réticulé tel que défini dans l'une quelconque des revendications 1 à 5, dans ou pour la fabrication d'une, composition de teinture directe pour cheveux comprenant au moins un colorant direct, pour améliorer la conservation du pouvoir tinctorial de ladite composition, en particulier après des

10

15- Procédé pour améliorer la conservation du pouvoir tinctorial, en particulier après des stockages à basses températures, d'une composition de teinture contenant au moins un colorant direct, caractérisé par le fait qu'on ajoute à ladite

15

16- Procédé de teinture des cheveux, par coloration directe, caractérisé par le fait qu'on applique une composition tinctoriale telle que définie à l'une quelconque

20

17- Procédé de teinture des cheveux, par coloration directe, caractérisé par le fait qu'on applique une composition tinctoriale telle que définie à l'une quelconque

25

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
A	FR 2 234 277 A (OREAL) 17 Janvier 1975 * le document en entier *	1
	---	
A	FR 2 189 380 A (OREAL) 25 Janvier 1974 * le document en entier *	1
	---	
A	FR 2 382 232 A (OREAL) 29 Septembre 1978 * le document en entier *	1
	-----	
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.CL.6)
		A61K
Date d'achèvement de la recherche		Examineur
12 Mars 1997		Couckuyt, P
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant		

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**